



TITLE:

電子-イオン相互作用の行列要素について

AUTHOR(S):

小野, 正利; 丹生, 久吉

CITATION:

小野, 正利 ...[et al]. 電子-イオン相互作用の行列要素について. 物性研究
1973, 20(1): 1-8

ISSUE DATE:

1973-04-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/88616>

RIGHT:

電子-イオン相互作用の行列要素について

小野正利(北大理)

丹生久吉^{*}(北大融研)

(3月10日受理)

§ 1. 序

最近、リチウム金属の格子振動の分散関係の計算が Taya 理論を用いてなされ¹⁾、また我々の1人は、非局所擬ポテンシャルの方法を用いて計算を行なった²⁾。双方共、計算結果は実験値をよく再現している。しかし、Taya 理論によるリチウムの計算で使った電子-イオン相互作用の行列要素の具体的な形は、Taya が提案したものであるが、そこで指摘しているように³⁾、格子振動の Brillouin 領域全体にわたる計算には良い近似とはなり得ない。Taya 理論で用いられたこの電子-イオン相互作用の計算方法は、Mott⁴⁾ によるものであるが、最近 Mitra 等はこの方法によって、遷移金属の超伝導状態における不完全 d-バンドの電子-イオン相互作用への寄与の仕方の検討をおこなった⁵⁾。

一方、我々は金属の格子振動の分散曲線を計算する観点から、いくらか具体的な計算をおこなうことによって、この Taya の提案した行列要素の検討を試してみた。

§ 2. 電子-イオン相互作用の行列要素

ここで考える系は、アルカリ金属によって代表される 1 価金属である。これら金属では通常、rigid イオンモデルが仮定される。伝導電子が感じるポテンシャル V は、各格子点 \vec{R}_n にあるイオンによるポテンシャル $v_i(\vec{r}-\vec{R}_n)$ の総和

$$V_i = \sum_n v_i(\vec{r}-\vec{R}_n) \quad (1)$$

* 三重大教育 勤務

と, 伝導電子によるポテンシャル V_ρ の和である。ここで V_ρ は伝導電子間の交換相互作用および相関をも含むと解釈する。また, "linear screening" の範囲内で, V 自身も(1式のように各イオンからのポテンシャルの和の形で書ける。

$$V = V_i + V_\rho = \sum_n v(\vec{r} - \vec{R}_n) \quad (2)$$

この表現は, Ziman 等⁶⁾ によって議論されているもので, $v(\vec{r} - \vec{R}_n)$ を担う仮想的な実体は "pseudo atom" と呼ばれる。

伝導電子の 1 体波動方程式は

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right) \psi_{\vec{k}} = (E_{\vec{k}} + \delta E_{\vec{k}}) \psi_{\vec{k}} \quad (3)$$

であり, $E_{\vec{k}}$ は, 各イオンが平衡位置にある時の伝導電子のエネルギーである。

$\delta E_{\vec{k}}$ は, イオンが平衡位置から変位したときの伝導電子のエネルギー変化をあらわす。

次に, ポテンシャル V をイオンの変位で展開する。

$$V = V_0 + V_1 + V_2 + \dots \quad (4)$$

以下に考えていく行列要素は次のものである。

$$I(\vec{k}', \vec{k}) = \int \phi_{\vec{k}'}^*(\vec{r}) V_1 \phi_{\vec{k}}(\vec{r}) d\tau \quad (5)$$

ここで $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ は, 各イオンが平衡位置にある時の伝導電子の 1 体波動関数であり,

$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r})$ で与えられる。 V_1 は \vec{R}_n^0 をイオンの平衡位置とすると

$$\begin{aligned} V_1 &= - \sum_n \vec{\nabla}_{\vec{R}_n} V \Big|_{\vec{R}_n^0} \cdot \delta \vec{R}_n = - \sum_n \vec{\nabla}_{\vec{R}_n} v(\vec{r} - \vec{R}_n) \Big|_{\vec{R}_n^0} \cdot \delta \vec{R}_n \\ &= \sum_n \vec{\nabla}_{\vec{r}} v(\vec{r} - \vec{R}_n^0) \cdot \delta \vec{R}_n \end{aligned} \quad (6)$$

となる。さらに, 平衡位置からのイオンの変位 $\delta \vec{R}_n$ を, 波数ベクトル \vec{q} と振動の分枝 j によってあらわされる各振動のモードの重ね合わせとして,

$$\delta \vec{R}_n = \sum_{q,j} \{ \vec{A}_{qj} e^{i\vec{q}\vec{R}_n^0} + \vec{A}_{qj}^* e^{-i\vec{q}\vec{R}_n^0} \} \quad (7)$$

のようにあらわせるから、 $I(\vec{k}', \vec{k})$ は次のようになる。

$$\begin{aligned} I(\vec{k}', \vec{k}) &= \int \psi_{\vec{k}'}^*(\vec{r}) \sum_n \vec{\nabla}_r v(\vec{r} - \vec{R}_n^0) \cdot \delta \vec{R}_n \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) d\tau \\ &= \sum_n \left[\sum_{q,j} e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\vec{R}_n^0} e^{i\vec{q}\vec{R}_n^0} \vec{A}_{qj} + \sum_{q,j} e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\vec{R}_n^0} e^{-i\vec{q}\vec{R}_n^0} \vec{A}_{qj}^* \right] \\ &\quad \times \int \psi_{\vec{k}'}^*(\vec{r}) \vec{\nabla}_r v(\vec{r}) \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) d\tau. \end{aligned}$$

今、逆格子ベクトル \vec{h} を用い、 $\vec{k}-\vec{k}'+\vec{q}=-\vec{h}$ とすれば上式は

$$I(\vec{k}', \vec{k}) = N \sum_j (\vec{A}_{qj} + \vec{A}_{qj}^*) \int \psi_{\vec{k}'}^*(\vec{r}) \vec{\nabla}_r v(\vec{r}) \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) d\tau \quad (8)$$

ここで N は全系のイオンの数である。

次に、(8)式の振動の分枝の 1 つに対する項を

$$I \equiv N \vec{A}_{qj} \int \psi_{\vec{k}'}^*(\vec{r}) \vec{\nabla}_r v(\vec{r}) \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) d\tau \quad (9)$$

とおき、これを検討する。 I を単位胞の内と外の両積分部分に分け夫々を I_1, I_2 とする。

$$\begin{aligned} I &= N \vec{A}_{qj} \int_{\text{cell 内}} \psi_{\vec{k}'}^*(\vec{r}) \vec{\nabla}_r v(\vec{r}) \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) d\tau \\ &\quad + N \vec{A}_{qj} \int_{\text{cell 外}} \psi_{\vec{k}'}^*(\vec{r}) \vec{\nabla}_r v(\vec{r}) \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) d\tau \equiv I_1 + I_2 \end{aligned} \quad (10)$$

積分計算に際しては、単位胞を球 (s-sphere) でおきかえる。単位胞内の積分 I_1 は次の形に書き直せる。

$$\begin{aligned} I_1 &= N \vec{A}_{qj} \int_{\text{s-sphere}} \psi_{\vec{k}'}^*(\vec{r}) \vec{\nabla}_r v(\vec{r}) \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) d\tau = \\ &= N \vec{A}_{qj} \int_{\text{s-sphere}} \psi_{\vec{k}'}^*(\vec{r}) \vec{\nabla}_r V \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) d\tau \\ &\quad - N \vec{A}_{qj} \int_{\text{s-sphere}} \psi_{\vec{k}'}^*(\vec{r}) \sum_n' \vec{\nabla}_r v(\vec{r} - \vec{R}_n^0) \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) d\tau \end{aligned}$$

ここで \sum'_n は, s-sphere 内の $v(\vec{r}-\vec{R}_n^0)$ を除くことを示す。上式は更に

$$\begin{aligned} I_1 = & N \frac{\hbar^2}{2m} \int \left\{ -\vec{\nabla}_r \psi_{\vec{k}'}^*(\vec{r}) (\vec{A}_{qj} \vec{\nabla}_r \psi_{\vec{k}}(\vec{r})) + \right. \\ & \left. + \vec{\nabla}_r (\vec{A}_{qj} \cdot \vec{\nabla}_r \psi_{\vec{k}}(\vec{r})) \psi_{\vec{k}'}^*(\vec{r}) \right\} d\vec{S} \\ & + (E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}'}) N \vec{A}_{qj} \int_{s\text{-sphere}} \vec{\nabla}_r \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \cdot \psi_{\vec{k}'}^*(\vec{r}) d\tau \\ & - N \vec{A}_{qj} \sum'_n \int \psi_{\vec{k}'}^*(\vec{r}) v(\vec{r}-\vec{R}_n^0) \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) d\vec{S} \\ & + N \vec{A}_{qj} \sum'_n \int_{s\text{-sphere}} v(\vec{r}-\vec{R}_n^0) \vec{\nabla}_r (\psi_{\vec{k}'}^*(\vec{r}) \psi_{\vec{k}}(\vec{r})) d\tau \quad (11) \end{aligned}$$

と書ける。 $v(r)$ は, イオンの bare potential が遮蔽されたものを考えて, 1つの s-sphere 内でのみ値をもつとすると, Mott⁴⁾ に従って行列要素を計算することができる。このときには(11)式の第3, 4項および I_2 を無視する。また, 電気伝導度の計算では $E_{\vec{k}}$ および $E_{\vec{k}'}$ は共にフェルミ面上のエネルギーであるとして, (11)式の右辺第2項も落しうる。 $u_{\vec{k}}$ はイオンコアの所では相当振動しているが, ナトリウムの場合は, s-sphere 内の 80~90%の領域で一定値をとると考えられるので, 全空間でも一定値としてよいであろう。この近似は1価金属の電気伝導計算に Bardeen⁷⁾ が用いている。そこでは, I_1 の計算で(11)式の右辺第3, 4項を無視している。ただし, I_2 は残す。Bardeen のこの計算結果は実験値を再現しなかったが, 後に Toya が伝導電子間の交換相互作用を考慮することによって, 良い結果が得られることを示した。³⁾

さて, ナトリウムの格子振動に対して Toya は, Bardeen の計算方法を用いており, 更にリチウムについては伝導電子の1体波動関数の形を変える必要があることを示唆し, それに伴う電子-イオン相互作用の形を導いている。³⁾ Singh 等の計算¹⁾ は, この方法によるリチウムの格子振動に対するものである。

我々は, "pseudo atom" をもちいた行列要素の計算と, Toya のもちいた Bardeen の方法とを比較し, かつ, そこにおける計算の近似について検討することを目的とした。従って, (11)式の右辺第3, 4項の寄与の詳細にわたる検討は別におこなう予定であるので, ここでは第1, 2項のみについて検討する。 I_2 の計算に関してもここでは触れない。次節で, 伝導電子の1体波動関数の形を決めた場合, (11)式右辺の第1

項がどのような項から成るかを見る。

§ 3. 行列要素の計算および結果

伝導電子の 1 体波動関数として, Toya が示唆した次の形のものを考える。

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \left\{ u_0(r) + i (\vec{k} \cdot \vec{r}) v(r) \right\} \quad (12)$$

これは, Bardeen がリチウムおよびナトリウムの凝集エネルギーの計算⁸⁾ にもちいたものである。ただし, Toya によるナトリウムの格子振動⁹⁾ に対応する行列要素の計算には, $v(r)$ を無視するとよい。 $u_0(r)$ と $v(r)$ については Bardeen の取り扱いに従う。これらはそれぞれ,

$$\left. \begin{aligned} u_0(r) &= R(r)/r \\ v(r) &= P(r)/r^2 - R(r)/r \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

で与えられ, $R(r)$ 及び $P(r)$ は次の微分方程式

$$\left. \begin{aligned} \frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E-V) R &= 0 \\ \frac{d^2 P}{dr^2} - \frac{2}{r^2} P + \frac{2m}{\hbar^2} (E-V) P &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

の解である。II 式の第 1 項は s-sphere の表面積分なので, $u_0(r)$ と $v(r)$ およびこれらの 1 次微係数の表面上での値を必要とするが, これらは次の様である。

$$\left. \begin{aligned} u_0(r_s) &= \text{const.}; \quad u_0'(r_s) \equiv \left. \frac{du_0(r)}{dr} \right|_{r_s} = 0 \\ v(r_s) &= 0; \quad v'(r_s) \equiv \left. \frac{dv(r)}{dr} \right|_{r_s} = \text{const.} \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

ここで r_s は s-sphere の半径である。以下に $\psi_{\vec{k}}(r)$ の取り方として, $v=0$ および $v \neq 0$ とした場合のそれぞれについて, II 式第 1 項の計算結果を示す。

i) $\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_0(r)$ のとき

$$\begin{aligned}
 I_1^{(1)} = & -Ni \frac{\hbar^2}{2m} r (\vec{A}_{qj} \cdot \vec{k}) \{ 2(\vec{k} \cdot \vec{q}) - q^2 \} g(x) \\
 & - Ni r (E_k - V) (\vec{A}_{qj} \cdot \vec{q}) g(x)
 \end{aligned} \tag{16}$$

ii) $\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \{ u_0(r) + i(\vec{k} \cdot \vec{r}) v(r) \}$ のとき

$$\begin{aligned}
 I_1^{(1)} = & -Ni \frac{\hbar^2}{2m} r (\vec{A}_{qj} \cdot \vec{k}) \{ 2(\vec{k} \cdot \vec{q}) - q^2 \} g(x) \\
 & - Ni r (E_k - V) (\vec{A}_{qj} \cdot \vec{q}) g(x) \\
 & + Ni \frac{\hbar^2}{2m} (r - \alpha) (\vec{A}_{qj} \cdot \vec{q}) k^2 \sin^2(\vec{k} \cdot \vec{q}) \frac{6}{x^2} (g(x) - \frac{\sin x}{x}) \\
 & - Ni \frac{\hbar^2}{2m} (r - \alpha) (\vec{A}_{qj} \cdot \vec{q}) (\vec{k} \cdot \vec{q}) \frac{24}{q^2 x^2} (g(x) - \frac{\sin x}{x}) \\
 & + Ni \frac{\hbar^2}{2m} (r - \alpha) (\vec{A}_{qj} \cdot \vec{k}) (\vec{k} \cdot \vec{q}) \frac{12}{x^2} (g(x) - \frac{\sin x}{x}) \\
 & + Ni \frac{\hbar^2}{2m} (r - \alpha) (\vec{A}_{qj} \cdot \vec{k}) \{ 2(\vec{k} \cdot \vec{q}) - q^2 \} g(x) \\
 & + Ni \frac{\hbar^2}{2m} (r - \alpha) \frac{2}{q^2} (\vec{A}_{qj} \cdot \vec{k}) (\vec{k} \cdot \vec{q})^2 g(x) \\
 & - Ni \frac{\hbar^2}{2m} (r - \alpha) (\vec{A}_{qj} \cdot \vec{q}) (\vec{k} \cdot \vec{q}) g(x) \\
 & + Ni \frac{\hbar^2}{2m} 4\pi v^{*'}(r_s) v'(r_s) \frac{r_s^3}{q^4} [\{ 2q^2 (\vec{A}_{qj} \cdot \vec{k}) (\vec{k} \cdot \vec{q}) \\
 & - 5(\vec{A}_{qj} \cdot \vec{q}) (\vec{k} \cdot \vec{q})^2 - q^4 (\vec{A}_{qj} \cdot \vec{k}) + k^2 q^2 (\vec{A}_{qj} \cdot \vec{q}) + 3q^2 (\vec{A}_{qj} \cdot \vec{q}) \\
 & (\vec{k} \cdot \vec{q}) \} \times \{ g(x) - \frac{\sin x}{x} \} + \frac{1}{3} \{ (\vec{A}_{qj} \cdot \vec{q}) (\vec{k} \cdot \vec{q})^2 - \\
 & - q^2 (\vec{A}_{qj} \cdot \vec{q}) (\vec{k} \cdot \vec{q}) \} \times x^2 g(x)]
 \end{aligned} \tag{17}$$

ここで

$$\left. \begin{aligned}
 \alpha - r &= \left(\frac{4\pi}{3} r_s^3 \right) u_0(r_s) \frac{dv}{dr} \bigg|_{r_s \cdot r_s} \\
 r &= \left(\frac{4}{3} \pi r_s^3 \right) |u_0(r_s)|^2 \\
 g(x) &= \frac{3(\sin x - x \cos x)}{x^3} \\
 x &= q r_s
 \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

であり、 \vec{q} は格子振動の波数ベクトルである。

電気伝導に対して Toya³⁾ がもちいた行列要素は (16) 式第 2 項であり、またリチウムに対して提案した行列要素は (17) 式の第 2, 3 項である。その他の項は (10) 式の第 2, 3 および第 4 項と近似的に打ち消し合うとする。しかし、これらの項の評価には、具体的に数値を調べる必要がある。そのためには $u_0(r)$ および $v(r)$ の形を知らなければならぬので、現在のところ Toya が提出した行列要素の近似の程度を正しく見積ることはできていない。なお、(17) 式の第 8 項は $|v'(r_s)|^2$ が $(\alpha - r)^2$ の大きさであるから、特にアルカリ金属では $\alpha \cong r$ によって他の項と比較して無視できる。また、リチウムについては $\alpha - r = 0.31$ なので $\alpha \cong r$ とは言えないが、同様に $(\alpha - r)^2$ を含む項は無視してよいであろう。

§ 4. 結 論

前節までに、Mott による電子-イオン相互作用の計算を、伝導電子の波動関数についてのみ近似を用いて行なった結果、(17) 式に見るように、かなり複雑な項があらわれることを知った。しかし、我々の結果と Toya および Bardeen の結果を比較するには、screening の扱いかいの違いがあるので注意を要する。

まず、我々の $I(\vec{k}', \vec{k})$ は Bardeen⁷⁾ の $M(\vec{k} \cdot \vec{k}')$ に対応する。Bardeen は、イオンの変位によって生ずるイオンのポテンシャル V_i の変化と、これに対する伝導電子の応答に依る V_ρ の変化とに分け、全体のポテンシャル V の変化の行列要素を self-consistent に計算している。しかも計算の途中で、1つの s -sphere 内では、他のイオンからのポテンシャルの影響を全く無視する。我々の場合は、“pseudo atom”

の考えを用いており, 他のイオンからの影響を無視できない。しかしここでは, どの程度の違いがあるかを定量的に調べることはしなかった。(10) 式の第 2, 3 および第 4 項の定量的計算は今, 進行中である。しかし第 3 および第 4 項は不完全とは言うものの遮蔽効果が存在するので, それ程大きくはないであろう。

リチウムに対し, Toya が提案した電子-イオン相互作用の行列要素は, 波動関数に特別の考慮を払ったものではあるが, Bardeen と同程度の粗さの近似であると言えることができる。

Singh 等¹⁾ は, この行列要素を直接用いているので, 彼等の結果の再検討が必要であると思われる。これらの検討は今後の問題として残っている。

最後に, いろいろと議論して下さった戸谷教授に厚くお礼申し上げます。なお, われわれの 1 人 (丹生) の研究は, 日本学術振興会の流動研究員としてなされたものである。

参 考 文 献

- 1) K. Singh & R.S. Srivastava : J. Phys. Soc. Japan 33, (1972) 1214.
- 2) M. Ono : J. Phys. Soc. Japan 34, (1973) 26.
- 3) T. Toya : Prog. Theor. Phys. 20, (1958) 973.
- 4) N.F. Mott & H. Jones : The Theory of Properties of Metals and Alloys (Clarendon. Oxford 1936).
- 5) e.g. H. Fröhlich & T. K. Mitra : J. Phys. C. 1, (1968) 548;
T. K. Mitra : J. Phys. C. 2, (1969) 52.
- 6) J.M. Ziman : Advances in Phys.: 13, (1964) 89.
- 7) J. Bardeen : Phys. Rev. 52, (1937) 688.
- 8) J. Bardeen : J. Chem. Phys. 6, (1938) 367.
- 9) T. Toya : J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ. 6, (1958) 161, 183.